corr. GB 2 197 332

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 37 17 928 A1**

(51) Int. Cl. 4:
C 08 G 69/26
C 08 L 77/06
C 08 G 69/36
G 02 B 6/44
G 02 B 1/04

(21) Aktenzeichen: P 37 17 928.4
(22) Anmeldetag: 27. 5. 87
(43) Offenlegungstag: 26. 5. 88

DE 37 17 928 A1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
11.11.86 CH 04513/86

(71) Anmelder:
Ems-Inventa AG, Zürich, CH

(74) Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat; Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder:
Torre, Hans Dalla, Dr.phil., Domat, CH; Hoppe, Manfred, Dr.rer.nat.; Schultze, Hans-Joachim, Dr.rer.nat., Chur, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Transparente Copolyamide und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue transparente Copolyamide aus Alkylderivaten des Bis-(4-aminocyclohexyl)-methans und gegebenenfalls anderen Diaminen mit Isophthalsäure und gegebenenfalls Terephthalsäure oder aliphatischen Dicarbonsäuren und weiteren polyamidbildenden Komponenten mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen. Sie sind erhältlich durch Polykondensation unter Einsatz von Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methan als ausgewähltes Isomerengemisch, das bevorzugt trans/-trans- und/oder cis/-trans-Isomere enthält.
Die neuen erfindungsgemäßen transparenten Copolyamide eignen sich insbesondere für die Lichtwellenleiterummantelung und die Spritzgußverformung zu Formkörpern.

DE 37 17 928 A1

Patentansprüche

1. Transparente Copolyamide erhältlich durch Polykondensation von Alkylderivanten des Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methans und gegebenenfalls weiteren Diaminen mit Isophthalsäure und gegebenenfalls Terephthalsäure oder aliphatischen Dicarbonsäuren und weiteren polyamidbildenden Komponenten mit 6 oder mehr C-Atomen, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Alkylderivate des Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methans ein ausgewähltes Isomerengemisch des Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methans, welches bevorzugt trans-/trans- und/oder cis-/trans-Isomere enthält, eingesetzt wird.

2. Transparente Copolyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Diamin-Komponente Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-diäthyl-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methyl-5-isopropyl-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2'-Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan oder weitere substituierte Diamine des Bicyclohexylalkan-Typs oder Diamine wie 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, 3-Aminomethyl-3,5,5'-trimethylcyclohexylamin, 2,4,4-(2,2,4)-Trimethylhexamethylendiamin, 3(4),8(9)-Bis-aminomethyl-tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-decan, 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan, m-Xylylendiamin im Molverhältnis 0,9 : 0,1 bis 0,1 : 0,9, bezogen auf den gesamten Diaminanteil, einsetzt.

3. Transparente Copolyamide gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man etwa die stöchiometrische Menge Isophthalsäue einsetzt, welche durch maximal 50% (Mol oder Gewicht) Terephthalsäure bzw. deren Homologe oder zu 5 bis 98 Gew.-% durch andere aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein kann.

4. Transparente Copolyamide gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere polyamidbildende Komponenten mit 6 oder mehr C-Atomen 20 bis 60 Gew.-% der Totalmenge des transparenten Copolyamids einer ω-Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit mehr als 8 C-Atomen und/oder eines Salzes oder der stöchiometrischen 1 : 1-Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure, insbesondere einer α,ω-Polymethylendicarbonsäure und eines aliphatischen Diamins, insbesondere eines α,ω-Polymethylendiamins einsetzt, wobei die Bedingung gilt, daß die durchschnittliche Zahl der Methylengruppen, bezogen auf je eine Amidgruppe bzw. auf je ein Paar der amidbildenden Gruppen, mindestens 7 beträgt und die Mindestzahl der Methylengruppen zwischen den amidbildenden Gruppen mindestens 6 beträgt und wobei ferner im Fall des Ersatzes eines Teiles der Isophthalsäure durch eine aliphatische Dicarbonsäure die Summe der Gewichtsteile dieser aliphatischen Dicarbonsäure und des Zusatzes gemäß Anspruch 4 im Bereich von 20—60 Gew.% bezogen auf die Totalmenge des transparenten Copolyamids liegen muß.

5. Transparente Copolyamide gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Mischung mit anderen Polyamiden, insbesondere mit Polyamid 11 oder 12 oder deren Copolyamiden oder anderen mindestens teilweise verträglichen Polymeren, vorliegen.

6. Transparente Copolyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methan zu mindestens 80% aus trans-/trans- und/oder cis-/trans-Isomeren besteht.

7. Verwendung der transparenten Copolyamide oder ihrer Mischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Umhüllungs-Material für optoelektrische Leitungssysteme oder zur Herstellung von Formkörpern.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue transparente Copolyamide auf der Basis von Alkylderivaten des Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methans allein oder in Mischung mit anderen Diaminen. Polyamide und Copolyamide, die unter Verwendung von 3-Aminomethyl-3,5,5'-trimethyl-cyclohexylamin (Isophorondiamin, IPD), 4,4-Diaminodicyclohexyl oder von Diaminen des Bis(4-aminocyclohexyl)-alkantyps, welche an den Cyclohexylresten durch Methylgruppen substituiert sein können, hergestellt wurden, sind bekannt.

Die in der GB-PS 6 19 707 und in der US-PS 24 94 563 beschriebenen Polyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexyl oder aus den Diaminen des Bis(4-aminocyclohexyl)-methantyps und aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure oder Sebacinsäure sind transparent, wenn zu ihrer Herstellung die bei 25° C flüssigen Isomerengemische der Diamine eingesetzt werden. Die Verarbeitbarkeit und bestimmte Eigenschaften wie die Transparenz- und die Hydrolysebeständigkeit gegenüber siedendem Wasser, die Spannungsrißbeständigkeit in organischen Lösungsmitteln dieser transparenten Polyamide lassen jedoch zu wünschen übrig.

Das in der US-PS 26 96 482 beschriebene transparente Polyamid aus den bei 25° C flüssigen Isomerengemischen des 4,4-Diaminodicyclohexylmethans und aus Isophthalsäure hat eine gute Beständigkeit gegenüber heißem Wasser. Für einen vorteilhaften Ablauf der Polykondensation muß man jedoch vom Diphenylester der Isophthalsäure ausgehen oder der Polykondensationsmischung Phenol als Lösungsmittel bzw. Weichmacher zusetzen. Wegen der hohen Erweichungstemperatur und der hohen Schmelzviskosität dieses transparenten Polyamids, dessen maximale Wasseraufnahme 7,75% beträgt, sind Verarbeitungstemperaturen um 330° C erforderlich.

Ähnliche Nachteile hat auch das in der US-PS 25 16 585 beschriebene transparente Polyamid aus Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan und Terephthalsäure.

In der US-PS 38 47 877 beschriebene transparente Copolyamide aus 4,4,-Diaminodicyclohexylmethan, aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und aus Caprolactam zeigen ein ähnlich hohes Wasserabsorptionsvermögen und neigen bei Behandlung mit kochendem Wasser nach einigen Tagen zur Trübung. Außerdem enthalten sie noch Anteile an nicht umgesetztem monomeren Caprolactam, was ihre Verwendbarkeit auf vielen Gebieten einschränkt oder unmöglich macht.

Das letztere gilt auch für die in der DE-OS 15 95 354 beschriebenen transparenten Copolyamide aus 2,2-Bis(4-amino-cyclohexyl)-propan, Dicarbonsäuren mit mehr als 20 Gew.-% Caprolactam und/oder einem weiteren herkömmlichen Polyamidbildner, z. B. Hexamethylendiammoniumadipat, die in Methanol löslich sind.

Soweit in der DE-OS 15 95 354 beschriebenen transparenten Polyamide nur aus 2,2-Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan und einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure aufgebaut sind, haben sie zwar eine bessere Lösungsmittelbeständigkeit, sind aber wegen ihrer sehr hohen Erweichungspunkte schlecht verarbeitbar. Es ist nicht möglich, aus ihnen spannungsfreie Spritzteile herzustellen.

Die in der US-PS 35 97 400 beschriebenen transparenten Copolyamide aus 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Hexamethylendiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure weisen ein großes Wasseraufnahmevermögen auf. Deshalb werden bei der Lagerung dieser transparenten Copolyamide in Wasser deren Erweichungspunkte bis auf 50 bis 60° C abgesenkt.

Die in der US-PS 38 42 045 beschriebenen transparenten Copolyamide, die Polykondensationsprodukte des 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans, das nur zu 40% bis 54% in der trans-/trans-Konfiguration vorliegt, und einer Mischung aus 50 bis 70 Mol-% Decandicarbonsäure-1,10 und 30 bis 50 Mol-% Kork- oder Azelainsäure sind, enthalten weder aromatische Dicarbonsäure noch eine zusätzliche polyamidbildende Komponente. Das gilt auch für die transparenten Copolyamide aus 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan und/oder seinen Methylderivaten und aus Dicarbonsäuregemischen, die zu 20 bis 65 Mol-% aus Adipinsäure und zu 35 bis 80 Mol-% aus Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und/oder Decandicarbonsäure-1,10 bestehen, nach der Lehre der US-PS 38 40 501.

Auch die CH-PS 4 49 257 betrifft transparente Polyamide aus Decandicarbonsäure-1,10 und aus Diaminen des Dicyantyps, u. a. Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan mit ähnlichem Aufbau.

Die in der DE-OS 24 05 985 erwähnten flammwidrigen, thermoplastischen Formmassen enthalten neben rotem Phosphor ein transparentes Polyamid oder Gemische aus zwei oder mehreren transparenten Polyamiden. Als transparente Polyamide werden u. a. auch solche genannt, die sich aus 35 Mol-% 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan oder 2,2'-Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 35 Mol-% Isophthalsäure und 30 Mol-% ω-Aminolaurinsäure (oder dem entsprechenden Lactam) oder einer stöchiometrischen Mischung aus Dodecamethylendiamin und Decandicarbonsäure-1,10 herleiten. Die zur Herstellung dieser Polyamide einzusetzenden Monomermischungen bestehen zu 33 bzw. 31,5 Gew.-% aus ω-Aminolaurinsäure bzw. der stöchiometrischen Mischung aus Dodecanmethylendiamin und Decandicarbonsäure-1,10.

Die DE-OS 29 36 759 betrifft transparente Copolyamide mit hohem Glasumwandlungspunkt, bei welchen zur Senkung der hohen Verarbeitungsviskosität 30 und mehr Gew.-% einer ω-Aminocarbonsäure von mindestens 11 C-Atomen eingesetzt werden, enthalten neben einem Diamin des Dicycantyps einen beträchtlichen Anteil an Isophorondiamin. Dadurch werden jedoch Sprödigkeit und Verfärbung des Copolyamids begünstigt.

In der EP 0 012 931 sind transparente Copolyamide beschrieben, welche u. a. aus Adipinsäure, Hexamethylendiamin und als weitere Diaminkomponente aus einem Gemisch von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan aufgebaut sind. An diesen wird eine ungenügende Heißwasserbeständigkeit festgestellt.

Die in der DE-PS 26 42 244 aufgeführten transparenten Copolyamide aus ω-Aminocarbonsäure, Isophthalsäure und einem Methylderivat des Bis-(4-aminocyclohexyl)-methans weisen eine ungenügende Wärmeformbeständigkeit, Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit, Zähigkeit, Transparenz- und Hydrolysebeständigkeit in kochendem Wasser auf und haben den Nachteil einer relativ hohen Verarbeitungsviskosität.

In der US-PS 42 93 687 wird die allgemeine Klasse der erfindungsgemäß verwendeten cyclischen Diamine und ihre Herstellung erwähnt. Es wird jedoch nicht erkannt, daß speziell das Methylethyl-Homologe und auch nicht, daß nur speziell ausgesuchte Isomerengemische im gewünschten Maße reaktiv sind. Außerdem beschreibt die Lehre des erwähnten Patents ausgesuchte kristalline lineare Polyamide und keine amorphe Copolyamide.

Die Herstellung des in der Anmeldung P 36 00 015.9 erwähnten 3,5-Diethyl-Homologen des Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methans ist relativ aufwendig. Zur Herstellung der dort beanspruchten Copolyamide sind aufgrund der geringeren Reaktionsfähigkeit dieser Diaminkomponente hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erforderlich, um geeignete Viskosität zu erreichen.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, leicht verarbeitbare Copolyamide mit hoher Transparenz und sehr guten Gebrauchseigenschaften zu schaffen, insbesondere zur Verwendung für eine Lichtwellenleiterummantelung und zur Spritzgußverformung zu Formkörpern, denen nicht mehr die vorstehend geschilderten Nachteile der bekannten Copolyamide anhaften.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die erfindungsgemäßen neuen transparenten Copolyamide, erhältlich durch Polykondensation von Alkylderivaten des Bis(4-aminocyclohexyl)-methans und gegebenenfalls weiteren Diaminen mit Isophthalsäure und gegebenenfalls Terephthalsäure oder aliphatischen Dicarbonsäuren und weiteren polyamidbildenden Komponenten mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylderivate des Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methans ein ausgewähltes Isomerengemisch des Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methans, welches bevorzugt trans-/trans- und /oder cis-/trans-Isomere enthält, eingesetzt wird.

Gemäß einer spezifischen Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen transparenten Copolyamide hergestellt durch Polykondensation von

a) Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethylcyclohexyl)-methan als ausgewähltes Isomerengemisch, welches bevorzugt trans-/trans- und/oder cis-/trans-Isomere enthält, allein oder im Gemisch mit anderen Diaminen, mit
b) der etwa stöchiometrischen Menge, bezogen auf die Komponenten a) an Isophthalsäure, welche durch 0 bis 50% (Mol oder Gewicht) Terephthalsäure bzw. deren Homologe oder 5 bis 98 Gew.-% durch weitere aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein kann, und
c) 20 bis 60 Gew.-% der Totalmenge aus a), b) und c) einer oder mehrerer polyamidbildender Komponenten, wie C1), einer ω-Aminocarbonsäure oder deren Lactam mit mehr als 8 C-Atomen und/oder C2, einem Salz oder der stöchiometrischen 1 : 1-Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure, insbesondere einer

α,ω-Polymethylendicarbonsäure und eines aliphatischen Diamins, insbesondere deren eines α,ω-Polymethylendiamins, wobei die Bedingung gilt, daß die durchschnittliche Zahl der Methylengruppen in c), bezogen auf je eine Amidgruppe bzw. auf je ein Paar der amidbildenden Gruppen, mindestens 7 beträgt und die Mindestanzahl der Methylengruppen zwischen den amidbildenden Gruppen mindestens 6 beträgt und wobei ferner im Falle des Ersatzes eines Teiles der Isophthalsäure durch eine aliphatische Dicarbonsäure die Summe der Gewichtsteile der aliphatischen Dicarbonsäuren und des Zusatzes (c) im Bereich 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus a), b) und c), liegen muß.

Man erhält so auch bei Zusatz der polyamidbildenden Komponenten gemäß c) hochtransparente Copolyamide, die bei guter Verarbeitbarkeit sehr gute mechanische Eigenschaften sowie eine ausgezeichnete Transparenz- und Hydrolysebeständigkeit in kochendem Wasser sowie eine gute Spannungsrißbeständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln besitzen und auch in Blends mit anderen Polyamiden, besonders mit Nylon 11 und 12, transparent bleiben.

Im bisher zugänglichen Stand der Technik finden sich keine Hinweise zur Nutzung der sterischen Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen der eingesetzten Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan-Derivate, die nicht nur durch Art und Stellung der Alkyl-Substituenten, sondern auch durch die Isometrie der Cyclohexyle bedingt sind. Mit dem unter a) bezeichneten ausgewählten Isomerengemisch des Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methans ist deshalb ein ausgesucht reaktives gemeint, welches nur geringe Anteile, bevorzugt unter 20%, ganz besonders weniger als 10 Gew.-%, an cis-/cis-Isomeren enthält. Damit muß der Anteil der trans-/trans- und cis-/trans-Isomeren mindestens 80%, bevorzugt aber mehr als 90 Gew.-% betragen. Die Position der Methylgruppe kann sich statt in 3- auch in 5-, und jene der Ethylgruppe statt in 5- auch in 3-Stellung befinden. Wichtig ist, daß beide in unmittelbarer Nachbarschaft zur Aminogruppe stehen.

Vorzugsweise besteht die weitere Diaminkomponente, die gegebenenfalls neben den erfindungsgemäßen Alkylderivaten des Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methans eingesetzt wird, aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-diethyl-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methyl-5-isopropyl-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2'-Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan oder weiteren substituierten Diaminen des Bicyclohexylalkantypes oder den Diaminen 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, 3-Aminomethyl-3,5,5'-trimethylcyclohexylamin, 2,4,4-(2,2,4)-Trimethylhexamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Methylpentamethylendiamin, 3(4),8(9)-Bis-aminomethyltricyclo-(5,2,1,$0^{2,6}$)-decan, 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan-m-xylylendiamin.

Dem Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methan können solche Diamine im Molverhältnis 0,9 : 0,1 bis 0,1 : 0,9 zugemischt werden. Es müssen jedoch keine Einschränkungen bezüglich der gegebenenfalls existierenden Isomeren beachtet werden.

Als Säurekomponenten gemäß b) kommen vorzugsweise Isophthalsäure allein oder Gemische von Isophthalsäure und Terephthalsäure, die bis zu 50% (Mol oder Gewicht) Terephthalsäure enthalten und/oder substituierte Isophthalsäuren in Frage. Die Isophthalsäure kann zu 5 bis 98% durch aliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein. Als Dicarbonsäuren kommen in vorteilhafter Weise solche mit mehr als 6 C-Atomen, insbesondere Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Undecandi- und Dodecandicarbonsäure, Tridecandicarbonsäure und ihre in der Seitenkette substituierten Homologen in Frage. Als polyamidbildende Komponenten gemäß c) kommen insbesondere in Betracht: für Cl: Laurinlactam oder ω-Aminolaurinsäure, ω-Aminoundecansäure oder ein Gemisch derselben. Für C2: Salze aus folgenden Diaminen und Dicarbonsäuren, und zwar α,ω-Diaminoalkane und α,ω-Alkandicarbonsäuren und deren substituierten Homologen; Diamine; 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diamino-decan, 1,12-Diaminododecan, 1,13-Diaminotridecan, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, Dicarbonsäuren: Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Tridecandicarbonsäure und ähnliche und substituierte Homologe. Werden gemäß C1 und C2 mehrere Verbindungen bzw. Salzpaare verwendet, so gilt die Bedingung, daß die durchschnittliche Zahl der Methylengruppen in c), bezogen auf je eine Amidgruppe, mindestens 7 beträgt. Unter amidbildenden Gruppen sind —NHα und —COOH zu verstehen. Für Verbindungen des Typs C1 ist das Äquivalentgewicht mit dem Molekulargewicht identisch. Für Salze bzw. stöchiometrische Mischungen aus Diamin und Dicarbonsäure des Typs C2 beträgt es die Hälfte der Summe des Gewichtes der Dicarbonsäure und des Diamins. Die in den erfindungsgemäßen Copolyamiden eingesetzten ausgesuchten Ausgangsstoffe eignen sich gut für die Polykondensation in der Schmelze. Sie sind temperaturbeständig und neigen nicht zur Verfärbung während der Polykondensation, selbst wenn Temperaturen bis 330°C angewendet und längere Reaktionszeiten als üblich erforderlich werden müssen. Die erfindungsgemäß hergestellten Copolyamide weisen Glasumwandlungstemperaturen von ca. 110 bis ca. 190°C und hohe Wärmeformbeständigkeit auf und zeigen eine besonders ausgezeichnete Zähigkeit, Transparenz und Beständigkeit in kochendem Wasser gegen Chemikalien und sehr günstige Verarbeitungsviskositäten auf.

Speziell vorteilhaft ist es, die Zusatzmenge c) so einzustellen, daß die Glasumwandlungstemperatur im Bereich von 130 bis 180°C zu liegen kommt. Bei Erniedrigung der Zusatzmenge erhöht sich die Glasumwandlungstemperatur und umgekehrt. Gegenüber den transparenten Copolyamiden der US-PS 38 42 045 und 38 40 501 und der DE-OS 24 05 985 zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Copolyamide durch eine höhere Beständigkeit der Transparenz in kochendem Wasser aus. Gegenüber den in der DE-OS 26 42 244 dargestellten Copolyamiden besitzen die erfindungsgemäßen Polyamidtypen höhere Wärmeformbeständigkeit, eine geringere Spannungsrißkorrosion in alkoholischen Lösungsmitteln, eine höhere Zähigkeit, eine tiefere Verarbeitungsviskosität, ferner eine bessere Transparenz und Beständigkeit in kochendem Wasser, bzw. on organischen Lösungsmitteln. Gegenüber den in der Anmeldung CH 039/85 beschriebenen Polyamiden lassen sich die erfindungsgemäßen Produkte durch kürzere Reaktionszeiten bei tieferen Temperaturen herstellen und zeichnen sich durch höhere Wärmeformbeständigkeit, durch höhere Kerbschlagzähigkeit und Transparenz und ein verbessertes Fließver-

halten, z. B. in einer Werkzeugform aus. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Ausgangskomponenten lassen sich Schmelzviskosität bei 270°C und einer Belastung von 122,6 N von weniger als 2000 Pa · s erreichen, wodurch eine einwandfreie Verarbeitbarkeit bei der Herstellung von Formkörpern und bei der Extrusion von sehr kleindimensionierten Teilen gewährleistet ist. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyamide können allgemein bekannte Polykondensationsmethoden angewandt werden. Diamine und Dicarbonsäuren müssen in äquivalenten Mengen vorliegen, damit man zu Copolyamiden mit den geforderten Molekulargewichten gelangt.

Mit gezielt eingesetzten Überschüssen, häufig an Diamin, aber auch an Dicarbonsäure, kann die Kettenlänge des Copolyamides ohne zusätzliche Monoamine oder Monocarbonsäuen geregelt werden. Die Komponenten gemäß a) und b) sind als solche oder auch als Salze einsetzbar.

ω-Aminoundecansäure wird als Komponente C1) dem Reaktionsgemisch direkt zugefügt. Als bevorzugte Ausführung wird jedoch anstelle von ω-Aminolaurinsäure Laurinlactam eingesetzt. Dies erfordert die Durchführung einer Reaktionsdruckphase in Gegenwart von Wasser zum Aufspalten des Lactamrings vor der eigentlichen Polykondensation. Werden gemäß C2) Dicarbonsäure und Diamin eingesetzt, so können diese einzeln oder in Form ihres Salzes zugefügt werden. Salze aus geradkettigen α,ω-Dicarbonsäuren und α,ω-Diaminen lassen sich verhältnismäßig leicht herstellen. Bei ihrem Einsatz treten keine Stöchiometrieprobleme auf. Bei der Kondensation der Diamine nach a) mit Isophthalsäure, mit einem Gemisch von Isophthalsäure und Terephthalsäure oder einer substituierten Isophthalsäure oder einer aliphatischen Dicarbonsäure und mit Laurinlactam wird die Mischung der Ausgangsstoffe, welche noch Wasser enthält, zuerst einer Druckbehandlung bei erhöhter Temperatur unterworfen. Anschließend wird entspannt und unter Inertgas (meist Stickstoff) oder Vakuum das Wasser während der Polykondensation abgezogen. Werden Diamine und Dicarbonsäuren einzeln zugefügt, erfolgt die Neutralisationsreaktion unter Zusatz von etwas Wasser bei Temperaturen, bei denen ein rührbares Gemisch oder eine Schmelze vorliegt, worauf die Temperaturen stufenweise erhöht werden. Damit keine Aminverluste auftreten, kann die Vorkondensation in geschlossenen Systemen unter Druck erfolgen. Danach kann drucklos oder im Vakuum weiter polykondensiert werden. Dem Polykondensationsgemisch können vor, während oder gegen Ende der Polykondensation die bei der Herstellung von Polyamiden üblichen Zusatzmittel beigegeben werden, welche wegen der Transparenz mit Vorteil im Copolyamid löslich sein sollten. Es sind dies Zusätze wie Antioxidantien, Flammschutzmittel, Lichtstabilisatoren, Weichmacher, Formentrennmittel, optische Aufheller, Farbstoffe etc. Diese Zusatzstoffe können dem Copolyamid zugemischt werden oder auch durch Wiederaufschmelzen in geeigneten Vorrichtungen, z. B. in einem Extruder, eingearbeitet werden. Die erfindungsgemäßen Copolyamide eignen sich gut für die Verarbeitung im sogenannten Spritzguß- oder Extrusionsverfahren, z. B. für die Herstellung oder Ummantelung von optischen Leitern sowie für die verschiedensten Formteile. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolyamide ist, daß je nach Schmelzviskosität des verwendeten Granulats ohne Gefahr der Verfärbung Spritztemperaturen bis 310°C und höher angewendet werden können. Das Material zeigt gute Fließ- und Entformungseigenschaften. Um eine bessere Formfüllung zu erzielen, können die Werkzeuge temperiert werden, wodurch die Entformbarkeit und auch die Transparenz positiv beeinflußt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist, daß das herkömmliche Anpudern des Granulats mit bestimmten Gleitmitteln vor der Weiterverarbeitung sich häufig erübrigt. Die erfindungsgemäßen Copolyamide können auch mit anderen Homo- bzw. Copolyamiden bzw. Gemischen davon oder mit anderen Kunststoffen legiert bzw. gemischt werden, was z. B. dadurch geschehen kann, daß man die Granulate oder Kunststoffanteile vermischt und extrudiert. Als zusätzliche Homopolyamide kommen beispielsweise Nylon 12, Nylon 11, Nylon 6,6, Nylon 6,9, Nylon 6,10 in Frage, als Copolyamide beispielsweise solche, welche die Monomeren, die zu den genannten Homopolyamiden führen, enthalten; als andere Polymere solche, welche mit den erfindungsgemäßen Copolyamiden mindestens zum Teil verträglich sind.

Diese Cokomponenten werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50%, bezogen auf die resultierende Legierung, zugefügt. Durch Zulegieren einer weiteren Komponente zum erfindungsgemäß hergestellten Copolyamid können seine mechanischen Eigenschaften verändert werden, beispielsweise wird im allgemeinen dadurch die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit verbessert oder die Steifigkeit verringert. Als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolyamide gilt, daß bei Verwendung weiterer Zusatzkomponenten gemäß c), beispielsweise von Monomeren des Nylon 12, die Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser nur unwesentlich beeinflußt wird.

Beispiele 1 bis 11 und Vergleichsbeispiele 12 und 13

In der folgenden Tabelle I, Beispiele 1 bis 11 sind verschiedene Polykondensationsversuche aufgeführt, welche als Komponente a) nur eine Diaminkomponente enthalten. Als Komponente a) (Spalte 1) wurde in diesen und allen folgenden Beispielen das Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methan in Form eines flüssigen ausgesuchten Isomerengemisches eingesetzt. (85% trans-/trans und cis-/trans-Anteil).

In Spalte 2 ist die Art der Komponente c) aufgeführt, in Spalte 3 der Gewichtsanteil der Komponente c), bezogen auf die Gewichtssumme aller Komponenten a), b) und c). Spalte 4 beinhaltet das Äquivalenz-(Mol-)verhältnis der Komponenten a), b) und c). In Spalte 5 ist die Reaktionszeit bei maximaler Reaktionstemperatur (Spalte 6) angegeben. Die Viskosität η rel. (Spalte 7) wurde in m-Kresol als 0,5 Gew.-% Lösung bei 20°C gemessen. Für die TG-Messung (Spalte 8) wurde ein Gerät "DSC 990" von DuPont verwendet ($R = 5$, $S = 20$°C/Min.) Die Schmelzviskositätswerte in Spalte 9 sind mit einem: Schmelzindexprüfgerät "Göttfert M/21,6" (Düse: Länge 8 mm, Durchmesser: 2,1 mm) bei 270°C und 122,6 N Belastung, gemessen worden. Zur Messung der Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser (Spalte 10) wurden aus dem Copolyamid hergestellte Plättchen in kochendem Wasser geprüft. Es bedeutet: sehr gut = Transparenzbeständigkeit von mehreren Wochen/ gut = Transparenzbeständigkeit von ca. 3 Tagen/ mittel = Transparenzbeständigkeit von ca. 1 Tag / schlecht =

Transparenzbeständigkeit von nur wenigen Stunden.

In Spalte 11 sind die Biege-E-Moduli von Klein-DIN-Balken nach DIN 53452 angegeben, welche auf einer Laborspritzgußmaschine hergestellt worden sind.

Spalte 12 enthält Angaben zur Spannungs-Korrosions-Rißbeständigkeit von Prüfstäben (127 × 12,7 × 3,2 mm) in 100%igem Ethanol: die Zahl bedeutet die Randfaserspannung in N/mm² nach 90 Sekunden Einwirkung des Ethanols auf einen unter mechanischer Belastung stehenden Prüfkörper.

In Versuch 5 wurde ein Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methan eingesetzt, das den hohen Anteil von 40% an cis/cis-Isomeren aufwies. Beim Versuch 9 wurde die Komponente b), nämlich Isophthalsäure, durch tert.-Butylisophthalsäure ersetzt. In Versuch 10 wurde Isophthalsäure durch 25% Terephthalsäure ersetzt. In Versuch 11 ist anstelle von Isophthalsäure 1,10-Decandicarbonsäure eingesetzt worden. Die Komponenten wurden in eine 4-Liter-Kondensationsapparatur aus Stahl eingewogen, welche vor und nach der Füllung sorgfältig mit Stickstoff gespült worden war. Die Apparatur wurde unter gutem Rühren der Mischung der Ausgangsstoffe und unter Stickstoff vorsichtig auf 200°C aufgeheizt. Dabei setzte die Vorkondensation ein und die Hauptmenge Reaktionswasser destillierte in einer Vorlage ab. Die Schmelze wurde dabei zunehmend viskoser. Die Temperatur wurde nun allmählich angehoben und erreichte nach einer weiteren Stunde 275—285°C. Nach insgesamt 4—8 Stunden Kondensationsdauer wurde entspannt und die Schmelze schließlich durch ein Bodenventil in ein Kalt-Wasserbad abgezogen; die erstarrten Stränge wurden mittels einer Zerkleinerungsmaschine zu Granulaten zerkleinert, welche anschließend im Vakuum getrocknet wurden.

Tabelle 1

Kolonne 1	2	3	4			5	6	7	8	9	10	11	12
Beispiele	Komponente c)	Gew.-% Komponente c)	Äquivalenzverhältnis a)	: b)	: c)	Polykondensationsbedingungen Zeit	max. Reak.-Temperatur	Eigenschaften η rel. (0,5% m-Kr.)	T_G °C	η schm. Pa · s 270°/ 122,6 N	Transparenz in kochendem Wasser	Biege-*E*-Modul*)	Rißbildung ab N/mm²**)
1	ω-Aminolaurins.	32,6	1,06	: 1	: 1,03	4,0	280° C	1,56	162	2024	sehr gut	–	–
2	Aminolaurinsäure	32,6	1,06	: 1	: 1,03	3,0	280° C	1,586	163	2084	sehr gut	–	–
3	ω-Aminoundecans.	29,3	1	: 0,9	: 1,0	4,5	280° C	1,40	150	880	gut	2100	>12
4	9.12-Salz	47	1	: 0,95	: 1,0	6	280° C	1,56	122	1080	sehr gut	2320	>12
5	ω-Aminolaurins.	30	1***)	: 0,92	: 1,0	5,5	280° C	1,31	130	497	schlecht	1800	≥ 9
6	ω-Aminolaurins.	32	1	: 1	: 1	6	280° C	1,515	146	2089	sehr gut	2129	>15
7	ω-Aminolaurins.	33	1	: 0,98	: 1,1	6,5	280° C	1,524	162	1941	gut	2060	>13
8	ω-Aminolaurins.	30,5	1	: 0,95	: 1,0	6	285° C	1,39	167	1640	sehr gut	2100	>12
9	ω-Aminolaurins.	30,7	1,06	: 1***)	: 1,04	7	280° C	1,377	172	476	gut	2520	>11
10	ω-Aminolaurins.	30,7	1	: 0,9 (75/25)	: 1	7	275° C	1,46	150	960	gut	2380	>12
11	ω-Aminolaurins.	27	1	: 1,14***)	: 1,2	5,5	280° C	1,51	146,5	1220	gut	1944	–
Vergl.-beisp. 12	ω-Aminolaurins.	36,5	1	: 1	: 1	5,5	285° C	1,68	156	2146	gut	1632	> 2,5
Vergl. beisp. 3	ω-Aminolaurins.	33,8	1	: 0,99	: 1,05	4,5	285° C	1,52	154	1900	gut	1816	> 4

*) = DIN 53 452.
**) = Randfaserspannung in 100% Äthanol.
***) = Siehe Versuchsbeschreibung.

Die Vergleichsbeispiele 12 und 13 in Tabelle I wurden entsprechend der Lehre der DE-PS 26 42 244 durchgeführt. In beiden Fällen entstehen Copolyamide mit höheren Schmelzviskositäten, tieferen Biege-E-Moduli und tieferer Spannungsrißbeständigkeit als bei Proben aus Beispielen mit den erfindungsgemäßen Copolyamiden.

Beispiele 14 bis 16 (Tabelle II)

In Tabelle II sind Versuche aufgeführt, bei welchen als Komponente a) neben dem Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methan ein zweites Diamin (Spalte 2), wie Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Hexamethylendiamin, Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan eingesetzt worden ist. In der Spalte 3 ist das Molverhältnis der beiden Diamine angegeben. In Spalte 4 ist das Mol-(Äquivalenz-)-Verhältnis der Komponenten a), b) und c) aufgeführt, wobei als Komponente b) stets Isophthalsäure und als Komponente c) stets ω-Aminolaurinsäure verwendet wurden.

Tabelle II

Kolonne 1	2	3	4	5	6	7	8
Beispiel	Art des zweiten Diamins in Komponente a)	Mol-Verhältnis der beiden Diamine in Komponente a)	Äquivalentverhältnis der Komponenten a) : b) : c)	Eigenschaften η rel. (0,5% m-Kr.)	T_G °C	η schm. (270° C/ 122,6 N atro) Pa · s	Transparenz in kochendem Wasser
14	Bis(4-amino-cyclohexyl)-methan	50 : 50	1,16 : 1,0 : 1,06	1,56	148	1260	sehr gut
15	Hexamethylendiamin	86 : 14	1 : 0,97 : 0	1,47	138	392	gut
16	Bis(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan	50 : 50	1 : 0,98 : 0,90	1,541	156	1982	sehr gut

Beispiel 17

Dieses Beispiel soll die Herstellbarkeit des erfindungsgemäßen Copolyamides im halbtechnischen Maßstab demonstrieren. In einen 150-l-V4A-Polykondensationsautoklaven wurden 16,7 kg des flüssigen Isomerengemisches von Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methan mit ca. 85 Gew.-% an trans-/trans und cis-/trans-Isomeren, 11,5 kg Laurinlactam, 1,0 g Antischaummittel auf Siliconbasis, 10 kg Wasser und schließlich 9,4 kg Isophthalsäure eingefüllt. Der Autoklav wurde mehrmals mit Stickstoff gespült und nach Verschließen allmählich auf 180° C bis zum Entstehen einer klaren Schmelze aufgeheizt. Es wurde nun mit ca. 100 U/Min. gerührt und die Temperatur auf 290° C erhöht. Dabei entstand ein Druck im Autoklaven von ca. 18 bar, welcher 2 Stunden aufrechterhalten wurde. Dann wurde bei Atmosphärendruck unter N2 während 2,5 Stunden bei 280° C kondensiert. Schließlich wurde die Schmelze als Strang aus dem Autoklaven ausgetragen und zu Granulat zerkleinert. Nach dem Trocknen wurden 42μ Äquivalent/g Carboxylgruppen und 18μ Äquivalent/g Aminogruppen eine η rel. von 1,52 η schm. von 1260 Pa · s (270° C 122,6 N) und ein TG von 163° C gemessen. Auf einer Spritzgußmaschine wurden bei 290° C Massetemperatur Klein-DIN-Balken und DIN-Zugstäbe gespritzt, an welchen eine Reihe von mechanischen Eigenschaften gemessen wurden. Bei der Bestimmung der Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 trat kein Bruch der Probekörper auf, die Grenzbiegespannung nach DIN 53 452 betrug 125 n/mm², der Biege-E-Modul 2322 N/mm². Die Zugstäbe wiesen sehr gutes Hydrolyse- und Transparenzverhalten in kochendem Wasser auf und eine Spannungs-Korrosions-Rißbeständigkeit von mehr als 15 N/mm² nach 90 Sekunden Eintauchen in 100% Ethanol. Die Gleichgewichtswasseraufnahme bei 23° C (50% Luftfeuchtigkeit) lag bei nur 1,2%. Die Dimensionsstabilität gespritzter Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Copolyamid war ausgezeichnet. Granulatproben dieses Ansatzes wurden mit 25 und 30 Gew.-% Polyamid-12-Schnitzel koextruiert. Die erhaltenen Extrudate waren voll transparent und besaßen TG-Werte von 102° C bis 90° C.